

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-295883

(43)Date of publication of application : 18.11.1997

(51)Int.Cl.

C04B 41/88
C03C 8/18
H01B 1/02
H05K 1/09
// H05K 3/12

(21)Application number : 08-107136

(71)Applicant : KYOCERA CORP

(22)Date of filing : 26.04.1996

(72)Inventor : SHIGEOKA TOSHIKI
HAMANO SATOSHI

(54) COPPER-METALLIZING COMPOSITION AND GLASS CERAMIC CIRCUIT BOARD USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a copper-metallizing composition which enables the simultaneous firing of the wiring layer and the glass ceramic porcelain without inhibition of wettability with solder in the following process and can effectively prevent the deformation of the insulation substrate, for example, warpage; and obtain a glass ceramic circuit board suitable for a variety of circuit boards or multi-layer wiring boards for high frequency wave by forming a copper wiring layer of low resistance on the insulation substrate of glass ceramic with a low dielectric constant.

SOLUTION: This copper-metallizing composition can be simultaneously fired together with a glass ceramic porcelain at 800-1,100° C and contains 0.1-5.0 pts.wt. of at least one selected from oxides of alkali metals, alkaline earth metals and boron per 100 pts.wt. of copper as a metal oxide lowering the viscosity of the glass component in the glass ceramic porcelain in this composition and contains 0.1-5.0 pts.wt. of an inorganic substance retarding the sintering of copper.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.05.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3420426

[Date of registration] 18.04.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 9 - 2 9 5 8 8 3

(43) 公開日 平成9年 (1997) 11月18日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B	41/88		C 0 4 B	41/88 C
C 0 3 C	8/18		C 0 3 C	8/18
H 0 1 B	1/02		H 0 1 B	1/02 A
H 0 5 K	1/09		H 0 5 K	1/09 Z
// H 0 5 K	3/12	7511-4 E	3/12	B
審査請求 未請求 請求項の数 4		OL	(全 8 頁)	

(21) 出願番号 特願平8-107136

(22) 出願日 平成8年 (1996) 4月26日

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22

(72) 発明者 重岡 俊昭

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(72) 発明者 濱野 智

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(54) 【発明の名称】 銅メタライズ組成物及びそれを用いたガラスセラミック配線基板

(57) 【要約】

【課題】 銅配線層とガラスセラミック磁器とを同時焼成でき、後工程の半田濡れ性等を阻害せず、絶縁基体の反り等の変形を効果的に防止でき、両者の接着強度が安定して高い銅メタライズ組成物と、低誘電率のガラスセラミック磁器の絶縁基体に低抵抗の銅配線層を形成した各種回路基板や高周波用多層配線基板等に好適なガラスセラミック配線基板を得る。

【解決手段】 800～1100℃でガラスセラミック磁器と同時焼成可能な、組成物中にガラスセラミック磁器中のガラス成分の粘性を低下する金属酸化物として、アルカリ金属、アルカリ土類金属、及びBの内の少なくとも1種の酸化物を前記銅100重量部に対して0.1～5.0重量部と、銅の焼結を遅らせる無機物を0.1～5.0重量部の割合で含有する銅メタライズ組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】800～1100℃の温度でガラスセラミック磁器と同時焼成可能な銅を主成分とする銅メタライズ組成物において、該銅メタライズ組成物中に、前記同時焼成時にガラスセラミック磁器中のガラス成分の粘性を低下させ得る金属酸化物として、アルカリ金属、アルカリ土類金属、及びホウ素（B）の少なくとも1種の酸化物を前記銅（Cu）100重量部に対して0.1～5.0重量部と、前記銅（Cu）の焼結を遅らせ得る無機物を0.1～5.0重量部含有することを特徴とする銅メタライズ組成物。

【請求項2】前記ガラスセラミック磁器中のガラス成分が、少なくともシリカ（SiO₂）、アルミナ（Al₂O₃）、アルカリ土類金属の酸化物及び酸化ホウ素（B₂O₃）を含有するとともに、前記金属酸化物がカルシア（CaO）であり、かつ前記無機物がアルミナ（Al₂O₃）、シリカ（SiO₂）、ジルコニア（ZrO₂）の内の少なくとも1種であることを特徴とする請求項1記載の銅メタライズ組成物。

【請求項3】ガラスセラミック磁器中のガラス成分の粘度を低下させ得る金属酸化物として、アルカリ金属、アルカリ土類金属、及びホウ素（B）の少なくとも1種の酸化物を銅（Cu）100重量部に対して0.1～5.0重量部と、前記銅（Cu）の焼結を遅らせ得る無機物を0.1～5.0重量部含有した銅メタライズ組成物を、窒素雰囲気中、800～1100℃の温度でガラスセラミック磁器と同時焼成して形成した銅配線層を有するガラスセラミック配線基板。

【請求項4】前記ガラスセラミック磁器中のガラス成分が、少なくともシリカ（SiO₂）、アルミナ（Al₂O₃）、アルカリ土類金属の酸化物及び酸化ホウ素（B₂O₃）を含有するとともに、前記金属酸化物がカルシア（CaO）であり、かつ前記無機物がアルミナ（Al₂O₃）、シリカ（SiO₂）、ジルコニア（ZrO₂）の内の少なくとも1種であることを特徴とする請求項3記載のガラスセラミック配線基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ガラスセラミック磁器と同時焼成が可能な銅メタライズ組成物と、該銅メタライズ組成物を用いてガラスセラミック磁器と同時焼成し、ガラスセラミック磁器の絶縁基体に銅（Cu）から成る配線層を形成した、誘電率が低く、低抵抗の導体を有する各種回路基板や高周波用多層配線基板等に好適なガラスセラミック配線基板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、アルミナ質セラミックスは、電気絶縁性や化学的安定性等の特性に優れていることから半導体素子を収容する半導体素子収納用パッケージや、半導体素子の他に各種電子部品を搭載した混成集積

回路装置等の各種配線基板用絶縁基体として多用されている。

【0003】近年、高周波化及び高密度化が進むICやLSI等の半導体素子を搭載する配線基板には、前記アルミナ質セラミックスから成る絶縁基体より更に低い誘電率とより低い配線抵抗が要求されるようになり、該要求に適用できる絶縁基体としてガラスセラミックスが、また該ガラスセラミックスと同時焼成できる焼成温度が低い低抵抗の導体として、例えば銅（Cu）、金（Au）、銀（Ag）で配線層を形成することが注目され、高周波化及び高密度化が進む通信分野で使用する配線基板として前記ガラスセラミックスから成る絶縁基体と低抵抗導体とを組合せたガラスセラミック配線基板の開発がなされており、とりわけ前記低抵抗導体としてCuによる配線化が鋭意進められている。

【0004】係るガラスセラミック配線基板は、一般にはガラスセラミック原料粉末と有機バインダー、溶媒から成る泥漿をドクターブレード法等のシート成形方法で成形し、得られたガラスセラミックグリーンシートにスルーホールを形成し、該スルーホールに銅メタライズ組成物を含む銅ペーストを充填し、次に、前記グリーンシート上に銅ペーストを用いて所定の配線パターンを印刷形成した後、位置合わせして複数枚加圧積層し、該積層体を加熱してバインダーの除去及びガラスセラミックグリーンシートと銅メタライズ組成物とを同時焼成することにより作製されていた。

【0005】前述のようにガラスセラミック磁器と同時焼成可能な銅メタライズ組成物としては、銅メタライズ組成物中にガラス粉末を含有するものが多く提案されており、その一例として700℃以上の温度で熔融するガラス粉末を5～24体積%の割合で銅粉末と混合することが特開平5-243700号公報等に提案されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記銅メタライズ組成物をガラスセラミックグリーンシート上に印刷して同時焼成した場合、ガラス粉末の混合割合が5体積%でも該ガラス粉末が焼成後の銅配線層表面に浮いて残存し易く、後工程の半田濡れ性が悪いという課題があった。

【0007】また、同時焼成する際、前記銅メタライズ組成物とガラスセラミック磁器との焼結開始温度が異なると焼成過程での収縮のズレから、更に焼結終了温度が相違して銅メタライズ組成物が先に緻密化するとガラスセラミック磁器の収縮が抑制され、その結果、焼成後の絶縁基体には大きな反りやうねり等の変形が発生するという課題があり、例えば、縦50mm、横20mm、厚さ1mmの寸法形状を有するガラスセラミック磁器の片面のみに銅メタライズ層を形成した場合、その変形量が0.5mmを越えるものであった。

【0008】その上、同時焼成後の銅配線層とガラスセラミック磁器との界面における接着強度が、例えば、2mm角の銅配線層に半田接合したリード線を接合面に対して垂直に引っ張って評価するとその剥離荷重は3Kg程度と低く、未だ充分とは言えず、更に接着強度の向上及び安定化が必要であるという課題があった。

【0009】

【発明の目的】本発明は前記課題に鑑みなされたもので、銅配線層とガラスセラミック磁器とを同時焼成することができ、後工程の半田濡れ性等を阻害せず、かつガラスセラミック磁器から成る絶縁基体の反りやうねり等の変形を効果的に防止することができ、銅配線層とガラスセラミック磁器との界面の接着強度が高く、安定した接着強度が得られる銅メタライズ組成物と、該銅メタライズ組成物を用いて同時焼成し、ガラスセラミック磁器の絶縁基体にCuから成る配線層を形成した、誘電率が低く、低抵抗の導体を有する各種回路基板や高周波用多層配線基板等に好適なガラスセラミック配線基板を提供することを目的とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記課題を解決するための方法について検討した結果、銅メタライズ組成物中にガラスセラミック磁器中のガラス成分の粘性を低下させることができる金属酸化物を添加するとともに、Cuの焼結を遅らせることのできる無機物を同時添加することにより、ガラスセラミック磁器と銅配線層との接着強度を高く維持しながら、同時焼成後の銅配線層への半田濡れ性が改善でき、絶縁基体の反り等の変形も低減できることを知見したものである。

【0011】即ち、本発明の銅メタライズ組成物は、800～1100℃でガラスセラミック磁器と同時焼成可能なCuを主成分とする銅メタライズ組成物であり、該組成物中に、前記ガラスセラミック磁器中のガラス成分の粘性を同時焼成時に低下させることができる金属酸化物として、アルカリ金属、アルカリ土類金属、及びBの内の少なくとも1種の酸化物を前記Cu100重量部に対して0.1～5.0重量部と、該Cuの焼結を遅らせることができる無機物を0.1～5.0重量部の割合で含有することを特徴とするものである。

【0012】とりわけ、前記ガラスセラミック磁器中のガラス成分としてはSiO₂、Al₂O₃、アルカリ土類金属の酸化物及びB₂O₃を含有するとともに、前記金属酸化物がCaOであり、かつ前記無機物がAl₂O₃、SiO₂、ZrO₂の内の少なくとも1種であることがより望ましいものである。

【0013】また、本発明のガラスセラミック配線基板は、ガラスセラミック磁器中のガラス成分の粘度を低下させることができる金属酸化物として、アルカリ金属、アルカリ土類金属、及びBの少なくとも1種の酸化物をCu100重量部に対して0.1～5.0重量部と、前

記Cuの焼結を遅らせることができる無機物を0.1～5.0重量部含有した銅メタライズ組成物を、窒素雰囲気中、800～1100℃の温度でガラスセラミック磁器と同時焼成して形成した銅配線層を有することを特徴とするものである。

【0014】更に、前記ガラスセラミック配線基板は、ガラスセラミック磁器中のガラス成分が、少なくともSiO₂、Al₂O₃、アルカリ土類金属の酸化物及びB₂O₃を含有するとともに、前記金属酸化物がCaOであり、かつ前記無機物がAl₂O₃、SiO₂、ZrO₂の内の少なくとも1種であることがより望ましいものである。

【0015】

【作用】本発明によれば、銅メタライズ組成物が、ガラスセラミック磁器中のガラス成分と反応し、該ガラス成分の粘性を低下させ得る金属酸化物、即ち、アルカリ金属、アルカリ土類金属、及びBの内の少なくとも1種の酸化物を含有し、更にCuの焼結を遅らせ得る無機物も含有することから、800～1100℃の温度で同時焼成してもガラス成分が銅配線層表面に浮いて残存することなく、しかも銅メタライズ組成物の収縮開始温度がガラスセラミック磁器の収縮開始温度に近づき、ガラスセラミック磁器中のガラス成分が前記無機物と反応して粘性が低下し、銅メタライズ組成物中のCu粒子の隙間へ浸透し、その結果、銅配線層の接着強度が向上するとともに、前記無機物によりCuの焼結の開始が遅らせられて焼成後の絶縁基体の反りやうねり等の変形が極めて小さいガラスセラミック配線基板を得ることができる。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明の銅メタライズ組成物及びそれを用いたガラスセラミック配線基板について詳述する。

【0017】本発明の銅メタライズ組成物とは、Cuを主成分とし、該Cu以外に同時焼成時にガラスセラミック磁器中のガラス成分と反応してガラス成分の粘性を低下させることができる金属酸化物と、前記Cuの焼結を遅らせることができる無機物を含有させたものであり、前記金属酸化物は、Cu100重量部に対してアルカリ金属、アルカリ土類金属、及びBの少なくとも1種の酸化物を0.1～5.0重量部とするもので、かつ前記無機物は、Cu100重量部に対して0.1～5.0重量部とするものである。

【0018】本発明において、前記金属酸化物としては、例えば、Na₂O、K₂O等のアルカリ金属の酸化物、CaO、BaO、SrO等のアルカリ土類金属の酸化物や、B₂O₃等が挙げられるが、ガラスセラミック磁器中のガラス成分の組成に応じて適宜選択することが必要であるが、ガラスセラミック磁器中のガラス成分がSiO₂-Al₂O₃-B₂O₃-アルカリ土類金属酸化物系ガラス、特に結晶性ガラスである場合、銅メタラ

イズ組成物中に金属酸化物として特にCaO成分を添加することにより、前記ガラス成分の粘性を効果的に低下させ、かつ該ガラス成分をCu粒子間に浸透させることができる。

【0019】また、前記金属酸化物の含有量がCu100重量部に対して0.1重量部未満になると、ガラスセラミック磁器中のガラス成分を銅メタライズ組成物中に浸透させる効果が小さく接着強度が低下し、5.0重量部を越えるとガラスセラミック磁器中のガラス成分が過度に銅メタライズ組成物中に浸透し、銅配線層表面に析出して銅配線層の半田濡れ性やメッキ処理性が劣化する上、接着強度も低下する傾向を示す。

【0020】従って、前記金属酸化物の含有量は0.1～5.0重量部に特定され、特に0.5～3.0重量部が望ましい。

【0021】また、前記金属酸化物は、炭酸塩や硝酸塩、酢酸塩等の化合物の他、それらの複合酸化物を用いることも可能である。

【0022】一方、前記Cuの焼結を遅くし得る無機物としては、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 、ムライト($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)、コージェライト($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$)等が挙げられるが、銅メタライズ組成物が前記ガラス成分の浸透により早く焼結してしまうのを防ぎ、かつガラス成分と添加した無機物とによりガラスセラミック磁器と銅配線層との界面で強固に接着すると言う点では Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 の少なくとも1種が好適である。

【0023】前記無機物の含有量が、Cu100重量部に対して0.1重量部未満の場合、前記Cuの焼結を遅らせる効果が小さく、絶縁基体に反り等の変形が大となり、5.0重量部を越えると、得られた銅配線層が緻密化せず、それはとりもなおさず収縮量の減少となることから、ガラスセラミック磁器と銅配線層との接着強度が低下するとともに、反りが大となる。

【0024】従って、その含有量は0.1～5.0重量部に特定され、より好ましくは0.5～3.0重量部となる。

【0025】次に、銅メタライズ組成物中のCuは、平均粒径が $2 \sim 8 \mu m$ (BET法による比表面積が $0.1 \sim 1.0 m^2/g$)、好ましくは平均粒径が $3 \sim 7 \mu m$ (比表面積が $0.2 \sim 0.5 m^2/g$)の球状銅粉末を用いるのが好ましい。

【0026】また、前記銅メタライズ組成物を用いて銅ペーストを調製する場合、該メタライズ組成物に添加されるビヒクル中のバインダーには、窒素雰囲気中での熱分解性に優れたメタクリル酸樹脂、具体的には、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ノルマルブチル等を用いるのが望ましく、前記ビヒクルの溶剤には、ブチルカルビトールアセテート、ジブチルフタレート、 α テルピネオール等が好適であり、前記銅ペーストは、例えば銅

粉末100重量部にバインダーを2～6重量部と溶媒を添加混合して調製される。

【0027】また、本発明で用いられるガラスセラミック磁器組成物としては、ガラス成分とセラミックフィラー成分から成るものを用い、ガラス成分としては周知のガラスを用いることができるが、特に焼成時に結晶化する結晶性ガラスが望ましく、該結晶性ガラスからの結晶相の析出により強度を向上でき、この結果、銅配線層の接着強度も向上させることができる。

【0028】一方、セラミックフィラー成分としては、ジルコン酸カルシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム、アルミナ、ムライト、フォーステライト、ジルコニア、スピネル等を用いることができる。

【0029】次に、絶縁基体としては、例えば $SiO_2 - Al_2O_3 - B_2O_3 - MgO - ZnO$ 系結晶性ガラスとセラミックフィラーから成る原料粉末に窒素雰囲気下での熱分解性に優れたメタクリル酸イソブチル等のアクリル系樹脂の有機バインダーを、固形分で前記原料粉末に対して8～20重量%と、フタル酸エステル等の可塑剤及びトルエン等の溶媒を添加して調製した泥漿を周知のシート成形法でグリーンシートを成形する。

【0030】得られたグリーンシート表面の所定位置に前述のような銅メタライズ組成物を含有するペーストを印刷して導体パターンを形成した後、該シートを位置合わせして複数枚加圧積層する。

【0031】その後、前記積層体を $300 \sim 500^\circ C$ の水蒸気を含んだ窒素雰囲気中で熱処理してグリーンシート及び銅ペースト中のバインダーや可塑剤、溶媒を分解除去し、次いで温度を $700 \sim 800^\circ C$ に上げてグリーンシート及び銅ペースト中の残留炭素を除去する。

【0032】この時、処理温度が $700^\circ C$ より低いと残留する炭素を効率良く除去できず、焼成後の絶縁基体中に炭素が残留し、 $800^\circ C$ より高いと焼成収縮による絶縁基体の緻密化が急激に進行し、絶縁基体内部に未分解の炭素が残留し、絶縁基体の色調不良や絶縁不良が発生する。

【0033】その後、乾燥窒素雰囲気中、 $800 \sim 1100^\circ C$ 、より望ましくは $900 \sim 1050^\circ C$ の温度でガラスセラミック磁器と銅メタライズ組成物とを同時焼成することにより、本発明の銅配線層を有するガラスセラミック配線基板を形成することができる。

【0034】

【実施例】以下、本発明の銅メタライズ組成物及びそれを用いたガラスセラミック配線基板について、実施例に基づき具体的に詳述する。

【0035】まず、平均粒径が $5.0 \mu m$ の球状銅粉末100重量部に対して、金属酸化物と無機物をそれぞれ表1及び表2に示す割合で秤量し、それに有機バインダーとしてメタクリル酸イソブチルと、溶媒としてブチル

カルビトールアセテート及びジブチルフタレートの混合溶液を添加して混練し、ペースト状の銅メタライズ用試料を作製した。

【0039】

【表2】

【0036】尚、前記銅メタライズ用試料中の有機バインダー量は、球状銅粉末100重量部に対して3重量部とした。

【0037】また、表1及び表2に示す銅メタライズ組成物の金属酸化物及び無機物、ガラスセラミック磁器のガラス成分及びフィラー成分の詳細は、表3に記載した通りである。

10

【0038】

【表1】

試料 番号	銅メタライズ組成物				ガラスセラミック磁器	
	金属酸化物		無機物		ガラス成分	フィラー成分
	種類	含有量 (重量部)	種類	含有量 (重量部)	種類	種類
* 1	③	0.05	①	1.0	①	①
2	"	0.1	"	"	"	"
3	"	0.2	"	"	"	"
4	"	0.5	"	"	"	"
5	"	1.0	"	"	"	"
6	"	3.0	"	"	"	"
7	"	5.0	"	"	"	"
* 8	"	0.0	"	"	"	"
* 9	"	1.0	"	0.05	"	"
10	"	"	"	0.1	"	"
11	"	"	"	0.2	"	"
12	"	"	"	0.5	"	"
13	"	"	"	3.0	"	"
14	"	"	"	5.0	"	"
* 15	"	"	"	6.0	"	"
* 16	"	"	②	0.05	"	"
17	"	"	"	0.1	"	"
18	"	"	"	0.5	"	"
19	"	"	"	3.0	"	"
20	"	"	"	5.0	"	"
* 21	"	"	"	6.0	"	"
22	"	"	③	0.5	"	"
23	"	"	"	3.0	"	"
24	"	"	④	0.5	"	"
25	"	"	"	3.0	"	"
26	"	"	⑤	0.5	"	"
27	"	"	"	3.0	"	"
28	"	"	①	0.5	②	"
29	"	"	"	1.0	"	"
30	"	"	"	3.0	"	"
31	"	"	"	1.0	③	"
* 32	"	"	①+②	0.05	①	"
33	"	"	"	0.1	"	"
34	"	"	"	5.0	"	"
* 35	"	"	"	6.0	"	"

20

30

*印を付した試料番号は本発明の請求範囲外のものである。

40

試料 番号	銅メタライズ組成物				ガラスセラミック	
	金属酸化物		無機物		ガラス成分	フィiter成分
	種類	含有量 (重量部)	種類	含有量 (重量部)	種類	種類
36	③	1.0	①	1.0	①	②
37	"	"	"	3.0	"	①
* 38	①	0.05	"	1.0	"	"
39	"	0.1	"	"	"	"
40	"	0.5	"	"	"	"
41	"	3.0	"	"	"	"
42	"	5.0	"	"	"	"
* 43	"	8.0	"	"	"	"
* 44	"	1.0	"	0.05	"	"
45	"	"	"	0.1	"	"
46	"	"	"	5.0	"	"
* 47	"	"	"	8.0	"	"
48	"	"	②	0.5	"	"
49	"	"	"	3.0	"	"
50	"	"	③	0.5	"	"
51	"	"	"	3.0	"	"
* 52	⑤	0.05	①	1.0	"	"
53	"	0.1	"	"	"	"
54	"	0.5	"	"	"	"
55	"	3.0	"	"	"	"
56	"	5.0	"	"	"	"
* 57	"	8.0	"	"	"	"
58	"	1.0	②	0.5	"	"
59	"	"	"	3.0	"	"
60	"	"	③	0.5	"	"
61	"	"	"	3.0	"	"
62	①+③	"	①	1.0	"	"
63	"	"	①+③	"	"	"
64	②+③	"	①	"	"	"
65	③+④	"	"	"	"	"
66	①+③+⑤	"	"	"	"	"
67	"	"	①+④	"	"	"

*印を付した試料番号は本発明の請求範囲外のものである。

【0040】

* * 【表3】

		区 分	種 類	備 考
銅 メタライズ 組 成 物	金 属 酸化物	① ② ③ ④ ⑤	Na ₂ O K ₂ O CaO SrO B ₂ O ₃	7A族金属系 7A族土系
	無機物	① ② ③ ④ ⑤	Al ₂ O ₃ SiO ₂ ZrO ₂ 3Al ₂ O ₃ ・2SiO ₂ 2K ₂ O・2Al ₂ O ₃ ・5SiO ₂	
ガ ラ ス セラミック	ガラス成分	① ② ③	SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + MgO + CaO + B ₂ O ₃ SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + CaO + SrO + B ₂ O ₃ SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + MgO + BaO + B ₂ O ₃ + Na ₂ O	
磁 器	フィiter成分	① ②	7A族酸カルシウム + 7A族酸ストロンチウム + 7A族 7A族	

【0041】一方、絶縁基体用のガラスセラミック成形体は、SiO₂ 44重量%、Al₂O₃ 28重量%、MgO 11重量%、ZnO 8重量%、B₂O₃ 9重量%の組成を有する結晶性ガラス粉末60重量%と、セラミックフィラーとして、ジルコン酸カルシウム20重量%、チタン酸ストロンチウム16重量%、アルミナ4重量%から成るガラスセラミック原料粉末100重量部に対して、有機バインダーとしてメタクリル酸イソブチル樹脂

を固形分で14重量部、可塑剤としてフタル酸ジブチルを7重量部添加し、それにトルエンを溶媒として添加してボールミルにより40時間混合して調製した泥漿を、ドクターブレード法により厚さ0.3mmのグリーンシートに成形した。

【0042】かくして得られたペースト状の銅メタライズ用試料を用いて、前記ガラスセラミックグリーンシート上に焼成後の形状が縦2mm、横2mm(2mm

11

角)、厚さ15 μ mとなる銅配線層用パターンを形成し、これを最上層として銅配線層用パターンを形成していないグリーンシート6枚を加圧積層したものと、焼成後の形状が縦50mm、横20mm、厚さ15 μ mとなる銅配線層用パターンを作成し、これを最上層として銅配線層用パターンを形成していないグリーンシートを焼成後の全体の厚さが1mmとなるように加圧積層し、パターンにそって切断した2種類を準備した。

【0043】次いで、ガラスセラミック成形体及び銅メタライズ用試料中の有機バインダー等の有機成分を分解除去するために、水蒸気を含んだ窒素雰囲気中、750℃の温度で3時間保持する熱処理を行って残留炭素量を200ppm以下に低減した後、雰囲気乾燥窒素に切り替え、900℃に昇温して1時間保持する焼成を行い、銅配線層を有する評価用のガラスセラミック配線基板を得た。

【0044】かくして得られた評価用のガラスセラミック配線基板を用いて、2mm角の銅配線層に厚さ2.5 μ mのNiメッキを行い、その上に厚さ0.1 μ mのAuメッキをした後、該メッキ被覆層上にCu系のリード線を銅配線層表面と平行に半田接合し、その時の半田濡れ部を目視検査して半田濡れ性の良否を、また、前記リード線を銅配線層表面に対して垂直方向に曲げ、該リード線を10mm/min.の引っ張り速度で垂直方向に引っ張り、リード線が剥離した時の荷重を銅配線層の接着強度として評価した。

【0045】また、ガラスセラミック配線基板の反りは、縦50mm、横20mmの銅配線層部分の変形量を計測し、該変形値を相対反りとして評価した。

【0046】

【表4】

30

12

試料 番号	半田 濡れ性 良否	相 対 反 り mm	接 合 強 度 kg/2mm角	備 考
* 1	良	0.31	2.2	強度測定不可
2	"	0.33	3.6	
3	"	0.32	4.3	
4	"	0.33	5.2	
5	"	0.35	5.7	
6	"	0.32	6.1	
7	"	0.31	6.8	
* 8	不良	0.34	6.6	
* 9	良	0.73	6.2	
10	"	0.45	6.0	
11	"	0.39	3.5	
12	"	0.37	3.2	
13	"	0.34	1.4	
14	"	0.46	6.7	
* 15	"	0.81	6.0	
* 16	"	0.08	5.9	
17	"	0.44	3.4	
18	"	0.38	3.1	
19	"	0.32	1.2	
20	"	0.44	5.4	
* 21	"	0.58	3.3	
22	"	0.29	6.2	
23	"	0.28	3.7	
24	"	0.35	5.8	
25	"	0.34	4.1	
26	"	"	6.5	
27	"	0.32	4.8	
28	"	0.39	4.2	
29	"	0.36	5.6	
30	"	0.35	4.5	
31	"	0.42	3.8	
* 32	"	0.54	3.1	
33	"	0.45	1.5	
34	"	0.40		
* 35	"	0.59		

*印を付した試料番号は本発明の請求範囲外のものである。

【0047】

【表5】

試料 番号	半田 濡れ性 良否	相 対 反 り mm	接 着 強 度 kg/2mm角	備 考
36	良	0.45	3.9	
37	良	0.42	5.1	
* 38	良	0.28	2.3	
39	良	0.27	3.8	
40	良	0.29	5.0	
41	良	0.28	8.5	
42	良	0.30	7.2	
* 43	不 良	0.31		強度測定不可
* 44	良	0.75	0.2	
45	良	0.45	5.9	
46	良	0.36	3.3	
* 47	良	0.69	1.3	
48	良	0.39	5.8	
49	良	0.36	3.6	
50	良	0.32	4.4	
51	良	0.31	3.3	
* 52	良	0.24	2.2	
53	良	0.28	3.9	
54	良	良	4.8	
55	良	0.27	6.2	
56	良	0.31	6.9	
* 57	不 良	0.32		強度測定不可
58	良	0.39	5.2	
59	良	0.35	3.2	
60	良	0.31	4.9	
61	良	0.29	3.1	
62	良	0.39	4.2	
63	良	0.39	3.8	
64	良	0.39	5.2	
65	良	0.38	5.5	
66	良	0.41	4.2	
67	良	0.38	4.6	

*印を付した試料番号は本発明の請求範囲外のものである。

【0048】表4及び表5から明らかなように、銅メタライズ組成物に含有される金属酸化物の量が0.1重量部未満の試料番号1、38、52では、半田濡れ性も良好であり相対反りも小さいものの、接着強度が2.3 kg/2mm角以下と弱く、逆に5.0重量部を越える試料番号8、43、57は、相対反りは小さいものの、半

田濡れ性が悪く、簡単にリード線が剥がれてしまい接着強度測定ができなかった。

【0049】また、銅メタライズ組成物に含有される無機物の量が0.1重量部未満の試料番号9、16、32、44では、相対反りが0.54mm以上と大きく、5.0重量部を越える試料番号15、21、35、47は相対反りが0.58mm以上と大きく、接着強度は1.5 kg/2mm角以下と極めて弱くなっている。

【0050】それらに対して、本発明ではいずれも半田濡れ性が良好で接着強度も3.1 kg/2mm角以上と高く、相対反りも0.46mm以下と小さくなっている。

【0051】

【発明の効果】以上、詳述したように、本発明の銅メタライズ組成物及びそれを用いたガラスセラミック配線基板は、銅メタライズ組成物が、ガラスセラミック磁器中のガラス成分と反応し、該ガラス成分の粘性を低下させ得る金属酸化物、即ち、アルカリ金属、アルカリ土類金属、及びBの内の少なくとも1種の酸化物を含有し、更にCuの焼結を遅らせ得る無機物も含有することから、銅メタライズ組成物の収縮開始温度がガラスセラミック磁器の収縮開始温度に近づき、800～1100℃の温度で同時焼成してもガラス成分が銅配線層表面に浮いて残存することがなく、しかもガラスセラミックスが液相を生成する温度で、銅メタライズ組成物もほぼ同時に液相を生成し、両者の収縮も同時に開始されて最終的に絶縁基体の反りやうねり等の変形が極めて小さくなると共に、ガラスセラミック磁器中のガラス成分が銅粒子間に浸透し、その結果、銅配線層の接着強度を高く維持したガラスセラミック配線基板を得ることができる。